

日本国特許庁

08.06.99

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1999/2658

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月11日

REC'D 27 JUL 1999

WIPO PCT

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第065072号

出願人

Applicant(s):

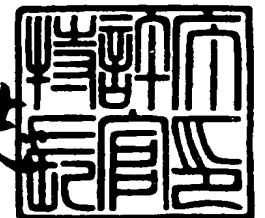
大阪瓦斯株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3045031

【書類名】 特許願

【整理番号】 B79JP

【提出日】 平成11年 3月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/36

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 田尻 博幸

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2 株式会社関西新技術研究所内

【氏名】 矢田 静邦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪瓦斯株式会社内

【氏名】 菊田 治夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000284

【氏名又は名称】 大阪瓦斯株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065215

【弁理士】

【氏名又は名称】 三枝 英二

【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 館 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【選任した代理人】

【識別番号】 100109438

【弁理士】

【氏名又は名称】 大月 伸介

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707382

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水系二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えたエネルギー容量が 30Wh 以上且つ体積エネルギー密度が 180Wh/l 以上の非水系二次電池であって、

前記非水系二次電池の形状は、その厚さが 12mm 未満の扁平形状であり、

前記負極は、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも 1 種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用することを特徴とする非水系二次電池。

【請求項 2】 前記正極は、マンガン酸化物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の非水系二次電池。

【請求項 3】 前記負極は、結着剤として樹脂を使用し、金属を集電体として使用して形成されており、気孔率 $20\sim 35\%$ 、電極密度 $1.20\sim 1.60\text{g/cm}^3$ 、電極容量 400mAh/cm^3 以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の非水系二次電池。

【請求項 4】 前記扁平形状の表裏面の形状は、矩形であることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の非水系二次電池。

【請求項 5】 前記非水系二次電池の電池容器の板厚は、 0.2mm 以上 1mm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、非水系二次電池に関し、特に、蓄電システム用非水系二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、省資源を目指したエネルギーの有効利用及び地球環境問題の観点から、

深夜電力貯蔵及び太陽光発電の電力貯蔵を目的とした家庭用分散型蓄電システム、電気自動車のための蓄電システム等が注目を集めている。例えば、特開平6-86463号公報には、エネルギー需要者に最適条件でエネルギーを供給できるシステムとして、発電所から供給される電気、ガスコージェネレーション、燃料電池、蓄電池等を組み合わせたトータルシステムが提案されている。このような蓄電システムに用いられる二次電池は、エネルギー容量が10Wh以下の携帯機器用小型二次電池と異なり、容量が大きい大型のものが必要とされる。このため、上記の蓄電システムでは、複数の二次電池を直列に積層し、電圧が例えば50～400Vの組電池として用いるのが常であり、ほとんどの場合、鉛電池を用いていた。

【0003】

一方、携帯機器用小型二次電池の分野では、小型及び高容量のニーズに応えるべく、新型電池としてニッケル水素電池、リチウム二次電池の開発が進展し、180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有する電池が市販されている。特に、リチウムイオン電池は、350Wh/lを超える体積エネルギー密度の可能性を有すること、及び、安全性、サイクル特性等の信頼性が金属リチウムを負極に用いたリチウム二次電池に比べ優れることから、その市場を飛躍的に延ばしている。

【0004】

これを受け、蓄電システム用大型電池の分野においても、高エネルギー密度電池の候補として、リチウムイオン電池をターゲットとし、リチウム電池電力貯蔵技術研究組合(LIBES)等で精力的に開発が進められている。

【0005】

これら大型リチウムイオン電池のエネルギー容量は、100Whから400Wh程度であり、体積エネルギー密度は、200～300Wh/lと携帯機器用小型二次電池並のレベルに達している。その形状は、直径50mm～70mm、長さ250mm～450mmの円筒型、厚さ35mm～50mmの角形又は長円角形等の扁平角柱形が代表的なものである。

【0006】

また、薄型のリチウム二次電池については、薄型の外装に、例えば、金属とプラスチックをラミネートした厚さ1mm以下のフィルムを収納したフィルム電池（特開平5-159757号公報、特開平7-57788号公報等）、厚さ2mm～15mm程度の小型角型電池（特開平8-195204号公報、特開平8-138727号公報、特開平9-213286号公報等）が知られている。これらのリチウム二次電池は、いずれも、その目的が携帯機器の小型化及び薄型化に対応するものであり、例えば携帯用パソコンの底面に収納できる厚さ数mmでJIS A4サイズ程度の面積を有する薄型電池も開示されているが（特開平5-283105号公報）、エネルギー容量が10Wh以下であるため、蓄電システム用二次電池としては容量が小さ過ぎる。

【0007】

また、特開昭57-208079号公報および特開昭63-24555号公報は、可とう性に優れ、充放電サイクルの繰り返しに伴う苔状のリチウムが析出する恐れのない負極材料として、黒鉛の使用を提案している。黒鉛は、独特の層構造を有しており、層間化合物を形成するという性質を有するので、この性質を利用した二次電池用電極材料として、実用化されている。そして、電解液中で用いる場合には、結晶性の低い炭素材料、例えば、炭化水素を気相で熱分解して得られる乱層構造と選択的配向性とを有する炭素材料が好ましいことが知られている（特開昭63-24555号公報参照）。しかしながら、結晶性の低い炭素材料を負極材料として使用する場合には、リチウムイオンの放出に伴う電位の変化が大きくなるので、電池として利用出来る容量が小さくなり、高容量の電池の作製が困難である。

【0008】

これに対し、黒鉛を頂点とする結晶性の高い炭素材料を負極材料として使用する場合には、理論的にはリチウムイオンの放出に伴う電位の変化が小さくなり、電池として利用できる容量が大きくなることがわかっている。しかしながら、炭素材料の結晶性が高くなるとともに、電解液の分解によると思われる充電効率の低下が生じ、さらに充放電の繰り返しに伴う結晶の面間隔の膨張／収縮により、炭素材料が破壊されるに至る。

【0009】

特開平4-368778号公報は、結晶性の高い炭素粒子に結晶性の低い炭素を被覆した二重構造を形成させることにより、充放電の繰り返しによる炭素材料の破壊を防止できることを示している。この方法で調製した炭素材料を活物質として用いる場合には、理論的には、電解液の分解を防止して、電位の平滑性に優れた高容量の電極を得ることができる。しかしながら、この二重構造活物質粒子を用いて実用電極の作成を試みたところ、例えば円筒型電池用として、銅箔上に活物質を塗布して厚み50～500 μm の電極を作製しようとしたところ、電極密度が上がりにくいいため、電極体積当たりの容量は、増加しなかった。より具体的には、電極密度を高くすることが困難であり、仮に、加圧圧縮により電極密度を1.20 g/cm^3 以上としようとする、二重構造活物質粒子が破壊されるため、結局400 mA/cm^3 以上の高容量は、得られなくなる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

蓄電システム用の大型リチウム二次電池（エネルギー容量30Wh以上）においては、高エネルギー密度が得られるものの、その電池設計が携帯機器用小型電池の延長にあることから、直径又は厚さが携帯機器用小型電池の3倍以上の円筒型、角型等の電池形状とされる。この場合には、充放電時の電池の内部抵抗によるジュール発熱、或いはリチウムイオンの出入りによって活物質のエントロピーが変化することによる電池の内部発熱により、電池内部に熱が蓄積されやすい。このため、電池内部の温度と電池表面付近の温度差が大きく、これに伴って内部抵抗が異なる。その結果、充電量、電圧のバラツキを生じ易い。また、この種の電池は複数個を組電池にして用いるため、システム内での電池の設置位置によっても蓄熱されやすさが異なって各電池間のバラツキが生じ、組電池全体の正確な制御が困難になる。更には、高率充放電時等に放熱が不十分な為、電池温度が上昇し、電池にとって好ましくない状態におかれることから、電解液の分解等による寿命の低下、更には電池の熱暴走の誘起など信頼性、特に、安全性に問題が残されていた。

【0011】

この問題を解決するため、電気自動車用の蓄電システムでは、冷却ファンを用いた空冷、ペルチェ素子を用いた冷却法（特開平 8-148189 号公報）、電池内部に潜熱蓄熱材を充填する方法（特開平 9-219213 号公報）が開示されているが、いずれも外部からの冷却であり、本質的な解決法であるとは言えない。

【0012】

また、高容量な電池を得るためには、負極に用いる黒鉛系粒子の利用率をできるだけ高く設定する事が望ましいが、利用率を向上するとリチウム金属の負極板上への電析、150℃付近でおこる電解液の反応による発熱が大きくなり、特に大型電池の場合、さらに高容量の負極が電池のエネルギー密度向上、及び、安全性の観点から希求されている。

【0013】

本発明の目的は、30Wh 以上の大容量且つ 180Wh/l 以上の体積エネルギー密度を有し、高容量かつ放熱特性の優れた安全性の高い蓄電システム用非水系二次電池を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達成するため、正極、負極及びリチウム塩を含む非水系電解質を備えたエネルギー容量が 30Wh 以上且つ体積エネルギー密度が 180Wh/l 以上の非水系二次電池であって、前記非水系二次電池の形状は、その厚さが 12mm 未満の扁平形状であり、前記負極は、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも 1 種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を活物質粒子として使用することを特徴とする非水系二次電池を提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態の非水系二次電池について図面を参照しながら説明する。図 1 は、本発明の一実施の形態の扁平な矩形（ノート型）の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図であり、図 2 は、図 1 に示す電

池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

【0016】

図1及び図2に示すように、本実施の形態の非水系二次電池は、上蓋1及び底容器2からなる電池ケース（電池容器）と、該電池ケースの中に収納されている複数の正極101a、負極101b、101c、及びセパレータ104からなる電極積層体とを備えている。本実施の形態のような扁平型非水系二次電池の場合、正極101a、負極101b（又は積層体の両外側に配置された負極101c）は、例えば、図2に示すように、セパレータ104を介して交互に配置されて積層されるが、本発明は、この配置に特に限定されず、積層数等は、必要とされる容量等に応じて種々の変更が可能である。

【0017】

各正極101aの正極集電体は、正極タブ103aを介して正極端子3に電氣的に接続され、同様に、各負極101b、101cの負極集電体は、負極タブ103bを介して負極端子4に電氣的に接続されている。正極端子3及び負極端子4は、電池ケースすなわち上蓋1と絶縁された状態で取り付けられている。上蓋1及び底容器2は、図1中の拡大図に示したA点で全周を溶接されている。上蓋1には、電池内部の内圧が上昇したときに解放するための安全弁5が設けられている。図1及び図2に示す非水系二次電池の形状は、例えば縦300mm×横210mm×厚さ6mmであり、正極101aに LiMn_2O_4 、負極101b、101cに以下に説明する被覆黒鉛材料を用いるリチウム二次電池の場合、例えば、80～100Wh程度のエネルギー容量を有し、蓄電システムに用いることができる。

【0018】

正極101aに用いられる正極活物質としては、リチウム系の正極材料であれば、特に限定されず、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物、リチウム複合マンガン酸化物、或いはこれらの混合物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系等を用いることができ、高電圧、高容量の電池が得られることから、好ましい。また、安全性を重視する場合、熱分解温度が高いマンガン酸化物が好ましい。このマンガン酸化物としては LiMn_2

O_4 に代表されるリチウム複合マンガン酸化物、更にはこれら複合酸化物に異種金属元素を一種以上添加した系、さらにはリチウム、酸素等を量論比よりも過剰にした LiMn_2O_4 が挙げられる。

【0019】

上記のリチウム複合マンガン酸化物は、リチウム複合コバルト酸化物、リチウム複合ニッケル酸化物に比べ、正極に用いた場合に安全性が高い電池が得られるという報告があり (Like Xie et al., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 393 1995, p285-304)、大型電池に適する正極材料である。しかしながら、密度、容量がリチウム複合コバルト酸化物及びリチウム複合ニッケル酸化物に比べ低いことから、高容量な電池を得るためには、以下に説明する負極を用いることが好適であり、さらに、安全性向上も期待できる。

【0020】

負極101b、101cに使用する負極活物質は、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料（以下「揮発成分含有炭素材料」という）とを混合した後、焼成することにより製造される炭素材料（以下「被覆黒鉛材料」という）を使用することにより、電解液の分解によるものと思われる充電効率の低下は実質的に生じなくなり、黒鉛構造の破壊も防止される。

【0021】

被覆黒鉛材料は、混合原料の焼成により、揮発成分含有炭素材料に由来する揮発成分が、人造黒鉛および／または天然黒鉛の少なくとも一部に付着するか、あるいは人造黒鉛および／または天然黒鉛の少なくとも一部を被覆した構造を有している。この様な付着構造あるいは被覆構造は、揮発成分含有炭素材料の揮発成分が一旦気化した後、人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部に付着するか、あるいは人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部を被覆することにより、形成されたものと考えられる。換言すれば、気相中で人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部が被覆されるに至ったものと考えられる。

【0022】

一般に、負極材料としての人造黒鉛および天然黒鉛は、他の黒鉛系炭素材料に

比して、電池として利用できる容量は大きいものの、比表面積が大きいため、電解液の安定性を阻害するという問題を生じる。しかるに、気相中で人造黒鉛あるいは天然黒鉛を被覆する場合には、その被覆厚さは非常に薄く、均一であると推測される。その結果、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の持つ高い容量を実質的に低下させることなく、人造黒鉛あるいは天然黒鉛の比表面積を低減させることが可能となるので、高容量の被覆黒鉛材料が得られるものと考えられる。

【0023】

ところで、被覆黒鉛材料の形成は、液相中でも一応可能である。すなわち、芯材となる黒鉛材料を、液相状態とした「被覆を形成するための炭素材料」に浸漬することにより、被覆黒鉛材料を得ることは、可能である。この場合にも、被覆形成用揮発成分／（芯材＋被覆形成用揮発成分）（以下、この割合を「被覆比」という）を小さくすることによって、気相法による場合と同様に、より高容量の炭素材料が得られるのではないかと期待される。しかしながら、実際には、液相中で薄い被覆層を形成させる場合には、被覆層が芯材から剥がれたり、あるいは被覆層が均一性に欠けるという問題が生じて、被覆黒鉛材料の比表面積は、小さくなってしまうので、不適である。

【0024】

本発明において使用する揮発成分含有炭素材料としては、芯材である炭素材料の一部または全部が被覆形成用揮発成分（コールタールピッチなど）により被覆された炭素材料（揮発成分含有炭素材料）、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンファイバー、メソフェーズピッチ、等方性ピッチ、樹脂およびこれらの混合物などが挙げられる。これらの中でも、揮発成分含有炭素材料が、コスト面から好ましい。揮発成分含有炭素材料の被覆比は、0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましく、さらには0.05以上0.3以下であることが好ましい。

【0025】

揮発成分含有炭素材料の被覆比が低過ぎる場合には、人造黒鉛および／または天然黒鉛との混合状態での焼成時に、気化する揮発分の量が少ないため、人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部への付着もしくは被覆が、充分に行

われなくなる。これに対し、被覆比が大き過ぎる場合には、芯材に依存する低電位部分での容量が減少するので、電池を作製した場合に、十分な容量を得ることが困難となる。なお、本明細書にいう「揮発成分」の量は、焼成前に、芯材である炭素材料の周囲を覆っている重質油由来の炭素成分について、JIS K 2423に規定されている方法に準じて溶剤分析を行って、まずキノリン不溶分(%)を測定した後、 $\{100 - (\text{キノリン不溶分})\}$ をキノリン可溶分(%)とした。このキノリン可溶分量が前記の「被覆形成用揮発分量」であり、この量と芯材となる炭素材料とを用いて、前述の「被覆比」が算出できる。

【0026】

芯材である炭素材料の一部または全部が揮発成分により被覆された揮発成分含有炭素材料は、以下の様にして製造される。すなわち、芯材となる炭素材料粒子をタール、ピッチなどの石炭系或いは石油系の重質油に好ましくは10～300℃程度で浸漬し、次いで炭素材料を重質油から分離した後、分離した炭素材料に有機溶媒を加え、好ましくは10～300℃で洗浄する。炭素材料粒子と重質油の混合比を適切に調整することにより、上記の洗浄工程を省略することも可能であるが、洗浄工程を実施することが好ましい。洗浄工程を省略する場合には、特に、焼成時に揮発成分含有炭素材料の粒子同士が癒着したり、凝集したり、あるいは芯材に揮発成分が均一に付着或いは被覆されないという問題が生じることがある。また、炭素材料を重質油に300℃を上回る高温で浸漬し、重質油の重縮合反応を促進しつつ、揮発成分含有炭素材料を製造する場合にも、同様の問題が生ずることがある。或いは、上記の洗浄工程に代えて300～600℃程度で焼工程を実施することも可能であるが、この場合には粒子同士が癒着あるいは凝集することはあまりないものの、芯材に対し揮発成分含有炭素材料が均一に付着あるいは被覆され難くなる。

【0027】

揮発成分含有炭素材料を製造するに際し、芯材となる炭素材料粒子と重質油との混合方法としては、ナウタミキサー、リボンミキサー、スクリュウ型ニーダー、万能ミキサーなどを使用する機械的攪拌方法が挙げられる。

【0028】

人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合割合は、主に後者の揮発分量に依存するが、揮発成分含有炭素材料 100 重量部に対して、通常人造黒鉛および／または天然黒鉛 10～1000 重量部程度であり、より好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛 10～300 重量部程度であり、さらに好ましくは人造黒鉛および／または天然黒鉛 30～100 重量部程度である。人造黒鉛および／または天然黒鉛が少なすぎる場合には、電池用炭素材料中でより高容量部分となるべき被覆黒鉛成分の割合が低くなるので、高容量化が十分でなくなる。これに対し、人造黒鉛および／または天然黒鉛が多すぎる場合には、混合物の焼成時に気化する揮発分量が相対的に少なくなるので、人造黒鉛および／または天然黒鉛の被覆が十分に行われなくなり、所望の炭素材料の比表面積が大きくなる。

【0029】

人造黒鉛および／または天然黒鉛と揮発成分含有炭素材料との混合物の焼成は、還元雰囲気中、不活性ガス気流中、不活性ガス存在下の密閉状態、真空状態などの非酸化性雰囲気で行う。この混合物の焼成は、気相中で複層型炭素材料中の揮発成分を気化させて、人造黒鉛および／または天然黒鉛の一部または全部を被覆するために行うので、揮発成分含有炭素材料の揮発分が滞留しやすい雰囲気、すなわち、還元雰囲気中あるいは不活性ガスの密閉状態で実施することが、より好ましい。真空状態での炭化は、炭素材料の表面官能基を除去する効果があり、リテンションを低減することができるという利点があるが、揮発成分含有炭素材料からの揮発分が失われやすいという難点がある。

【0030】

上記の混合物を炭化する際には、通常 600～2000℃程度の温度で、より好ましくは 900℃～1300℃程度の温度で焼成する。また、同様の混合物を黒鉛化する場合には、通常 2000～3000℃程度の温度で、より好ましくは 2500℃～3000℃程度の温度で焼成する。なお、混合物の焼成条件によっては、焼成生成物中に未黒鉛化部分が残存する場合もあり、負極材料としての特性に若干の影響を及ぼすことがあるが、実質的に問題とはならない。しかしながら、負極特性のより一層の向上のためには、揮発成分含有炭素材料の芯材として

黒鉛材料を使用するか、あるいは焼成温度を高めることにより、焼成生成物の黒鉛化度をできるだけ高めることがより好ましい。

【0031】

混合物焼成時の昇温速度は、いずれの焼成温度においても、 $1\sim 300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 程度の範囲から適宜選択することができる。焼成時間は、6時間～1ヶ月程度である。

【0032】

本発明において負極活物質として使用する被覆黒鉛材料の粒径は、通常 $1\sim 50\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $3\sim 40\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $5\sim 35\mu\text{m}$ 程度である。被覆黒鉛材料の粒子径が小さすぎる場合には、電極密度を高めることができない。これに対し、大きすぎる場合には、厚さ $100\mu\text{m}$ 程度の薄い電極を製造するに際し、電極密度を上げようとしてプレス加工を行うと、被覆黒鉛材料粒子が破壊されて、高容量化が達成されない。

【0033】

負極101b、101cは、例えば、結着剤である樹脂の有機溶剤溶液を用いて、上記の被覆黒鉛材料粒子を集電体である金属上に塗着し、乾燥、必要に応じてプレスすることにより得られる。結着剤として樹脂を使用する場合、高温においても安定であり、集電体である金属との密着性も良好な負極が得られる。

【0034】

上記のようにして得られ、密度 $1.20\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 程度（より好ましくは密度 $1.35\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 程度）、気孔率 $20\sim 35\%$ である負極101b、101cは、電解液の含浸が容易であり、リチウムイオンの移動および電子の移動がスムーズに行われるので、 $400\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上という高電極容量の負極を得ることができる。 $400\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上という高電極容量の負極を用いる場合、以下に説明する電池容量、安全性に対しより効果的である。

【0035】

上記の結着剤としての樹脂は、被覆黒鉛材料粒子同士を結着させるとともに、金属箔上に活物質粒子を結着固定させる。結着剤としての樹脂の種類は、特に限

定されるものではないが、具体的には、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリ四フッ化エチレンなどのフッ素系樹脂、フッ素ゴム、SBR、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが例示される。これらの中では、特に汎用の有機溶剤（N-メチルピロリドン、トルエン、スチレンなど）に可溶であり、耐電解液性及び耐電圧に優れたポリビニリデンフルオライド（PVDF）が好ましい。

【0036】

負極における結着剤の混合量は、被覆黒鉛材料粒子の種類、粒径、形状、目的とする電極の厚み、強度などに応じて適宜決定すれば良く、特に限定されるものではないが、通常活物質粒子重量の1～30%程度の割合とすることが好ましい。

【0037】

本実施の形態において、集電体として用いる金属としては、特に限定されるものではないが、銅箔、ステンレス鋼箔、チタン箔などが挙げられる。さらに、金属箔上あるいは金属の隙間に電極が形成可能であるもの、例えば、エキスパンドメタル、鋼材などを用いることもできる。これらの中でも、後述する塗布法による負極の製造が容易であること、強度、電気抵抗などに優れることなどの理由により、厚さ1～50 μm 程度の銅箔が、より好ましい。

【0038】

本実施の形態の400 mAh/cm^3 以上という高電極容量を有する非水系二次電池用負極の具体的製造法の一例として、結着剤樹脂としてポリビニリデンフルオライド（PVDF）を使用し、集電体として銅箔を用いる方法を以下に示す。いうまでもなく、本実施の形態の負極の製造方法は、この手法により限定されるものではない。

【0039】

まず、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）をN-メチルピロリドンに溶解した結着剤樹脂溶液に対し、被覆黒鉛材料を均一に溶解させて、スラリーを調製する。この際、必要に応じて、アセチレンブラックなどの導電材、ポリビニルピロリドンなどの成形助剤などを添加することも、可能である。次いで、得られ

たスラリーをコーターを用いて、銅箔上に塗布し、乾燥し、電極層を銅箔上に形成させた後、プレスして、厚さ $50\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ 程度の非水系二次電池用負極を得ることができる。電極層は、必要に応じて、銅箔の両面あるいは片面に形成される。

【0040】

かくして得られる負極は、密度 $1.20\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 程度（より好ましくは密度 $1.35\sim 1.60\text{g}/\text{cm}^3$ 程度）であり、電極容量は、 $400\text{mAh}/\text{cm}^3$ 以上であり、容量低下のない高密度電極である。これら密度および気孔率は、金属箔上に形成された電極層自体についての値であり、気孔率は、電極層中の被覆黒鉛材料粒子、結着剤樹脂の真密度および電極密度から計算することができる。電極容量についても、電極層体積を基準とする容量である。

【0041】

上記負極の密度が低すぎる場合には、十分な電極容量は得られないのに対し、高すぎる場合には、被覆黒鉛材料粒子の破壊による容量低下が生じるので、好ましくない。また、気孔率が低すぎる場合には、十分なレート特性が得られないのに対し、高すぎる場合には、十分な電極容量が得られない。

【0042】

なお、本発明における電極容量とは、リチウムを十分にドーブし、脱ドーブした時の電極容量である。例えば、対極と参照極としてリチウム金属を用いた電気化学セルを組み立て、後述の非水系電解液中において、リチウム金属電位に対し 1mV の電位で定電圧を印加し、電流値が十分に小さく（例えば $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ ）なるまでリチウムをドーブした後、十分に遅い速度（例えば $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ ）でリチウム金属電位に対し、 2V まで脱ドーブすることにより、脱ドーブ容量が測定される。この脱ドーブ容量を電極体積で割れば、本発明にいう電極容量を求めることができる。

【0043】

本実施の形態の非水系二次電池の電解質としては、公知のリチウム塩を含む非水系電解質を使用することができ、正極材料、負極材料、充電電圧等の使用条件により適宜決定され、より具体的には LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 等の

リチウム塩を、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、酢酸メチル、蟻酸メチル、或いはこれら2種以上の混合溶媒等の有機溶媒に溶解したもの等が例示される。また、電解液の濃度は特に限定されるものではないが、一般的に0.5 mol/lから2 mol/lが実用的であり、該電解液は当然のことながら、水分が100 ppm以下のものを用いることが好ましい。なお、本明細書で使用する非水系電解質とは、非水系電解液、有機電解液を含む概念を意味するものであり、また、ゲル状又は固体の電解質も含む概念を意味するものである。

【0044】

上記のように構成された非水系二次電池は、家庭用蓄電システム（夜間電力貯蔵、コージェネレーション、太陽光発電等）、電気自動車等の蓄電システム等に用いることができ、大容量且つ高エネルギー密度を有することができる。この場合、エネルギー容量は、好ましくは30 Wh以上、より好ましくは50 Wh以上であり、且つエネルギー密度は、好ましくは180 Wh/l以上、より好ましくは200 Wh/lである。エネルギー容量が30 Wh未満の場合、或いは、体積エネルギー密度が180 Wh/l未満の場合は、蓄電システムに用いるには容量が小さく、十分なシステム容量を得るために電池の直並列数を増やす必要があること、また、コンパクトな設計が困難となることから蓄電システム用としては好ましくない。

【0045】

また、本実施の形態の扁平形状の非水系二次電池の厚さは、好ましくは12 mm未満、より好ましくは10 mm未満、さらに好ましくは8 mm未満である。厚さの下限については電極の充填率、電池サイズ（薄くなれば同容量を得るためには面積が大きくなる）を考慮した場合、2 mm以上が実用的である。電池の厚さが12 mm以上になると、電池内部の発熱を十分に外部に放熱することが難しくなること、或いは電池内部と電池表面付近での温度差が大きくなり、内部抵抗が異なる結果、電池内での充電量、電圧のバラツキが大きくなる。なお、具体的な厚さは、電池容量、エネルギー密度に応じて適宜決定されるが、期待する放熱特

性が得られる最大厚さで設計するのが、好ましい。

【0046】

また、本実施の形態の非水系二次電池の形状としては、例えば、扁平形状の表裏面が角形、円形、長円形等の種々の形状とすることができ、角形の場合は、一般に矩形であるが、三角形、六角形等の多角形とすることもできる。さらに、肉厚の薄い円筒等の筒形にすることもできる。筒形の場合は、筒の肉厚がここでいう厚さとなる。また、製造の容易性の観点から、電池の扁平形状の表裏面が矩形であり、図1に示すようなノート型の形状が好ましい。

【0047】

次に、上記の上蓋1及び底容器2からなる電池ケースの製造方法の一例として、ノート型形状の電池ケースの製造方法について説明する。一般に角形の電池は、民生用小型電池では、50mm角、厚さ6mm程度のものであり、図3に示すように、厚板の深絞りで製造される底容器21（負極端子を兼ねる）と、安全弁、正極端子を設置した上蓋22をレーザー溶接することにより製造されている。

【0048】

しかしながら、図1に示すようなノート型電池の場合、小型二次電池と同様の方法で製造することは難しく、電池ケースの底容器2は、図4に示す形状の薄板を破線L1に沿って内側に曲げ、さらに一点鎖線L2に沿って外側に曲げ、その後Aで示される角部を溶接したり、又は、薄板の絞り加工（非常に浅い絞り加工）で製造し、端子及び安全弁が設置された上蓋1を図1の様に溶接することにより得られる。また、薄板を図5の様に折曲げ、A部を溶接した構造体13に横蓋11、12を溶接することでも製造できる。

【0049】

上記薄板等の電池ケースに用いられる材質は、電池の用途、形状により適宜選択され、特に限定されるものではなく、鉄、ステンレス鋼、アルミニウム等が一般的であり、実用的である。また、電池ケースの厚さも電池の用途、形状或いは電池ケースの材質により適宜決定され、特に限定されるものではない。好ましくは、その電池表面積の80%以上の部分の厚さ（電池ケースを構成する一番面積が広い部分の厚さ）が0.2mm以上である。上記厚さが0.2mm未満では、

電池の製造に必要な強度が得られないことから望ましくなく、この観点から、より好ましくは0.3mm以上である。また、同部分の厚さは、1mm以下であることが望ましい。この厚さが1mmを超えると、電池の内容積が減少し十分な容量が得られないこと、或いは、重量が重くなることから望ましくなく、この観点からより好ましくは0.7mm以下である。

【0050】

上記のように、非水系二次電池の厚さを12mm未満に設計することにより、例えば、該電池が30Wh以上の大容量且つ180Wh/lの高エネルギー密度を有する場合、高率充放電時等においても、電池温度の上昇が小さく、優れた放熱特性を有することができる。従って、内部発熱による電池の蓄熱が低減され、結果として電池の熱暴走も抑止することが可能となり信頼性、安全性に優れた非水系二次電池を提供することができる。

【0051】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

(電極の作製)

人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、中心粒径 $D_{50}=20.1\mu\text{m}$ 、粒度分布 $0.1\sim 150\mu\text{m}$ 、 $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、 $L_c=110\text{nm}$ 、 $L_a=105\text{nm}$ 、比表面積 $=8.2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $R\text{値}=0.23$ 、真比重 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$)50gと予め一次QIを除去した軟化点 80°C のコールタールピッチ(キノリン不溶分=トレース、トルエン不溶分=30%)5g、タール中油50gとを500mlのセパレルフラスコに入れ、 200°C 、10Torrの条件で蒸留した。タール中油を回収した後、蒸留を中止し、ピッチコーティング黒鉛を得た。

【0052】

得られたピッチコーティング黒鉛のキノリン可溶分の測定値が6.8%であることから、被覆形成用炭素材料(揮発成分含有炭素材料)の被覆比は、0.068である。このピッチコーティング黒鉛100重量部に対し、人造黒鉛(ロンザ社製「KS-44」、性状は上記と同じ)100重量部を混合し、窒素雰囲気中

、1200℃で1時間（昇温速度50℃/hr）焼成し、コーティング層を炭化した。得られた被覆黒鉛粒子の比表面積は $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ であり、平均粒径は $20.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。この被覆黒鉛粒子を負極活物質として用い、導電材としてアセチレンブラック（電気化学工業（株）製：「デンカブラック」）を用い、結着剤としてポリフッ化ビニリデン（呉羽化学工業（株）製：「KF#1100」）をN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、電極を作製した。

【0053】

このときの配合割合は、被覆黒鉛粒子：アセチレンブラック：ポリフッ化ビニリデン＝87：3：10（重量比）とした。

【0054】

上記の混合液を厚さ $14\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔に厚みを変えて塗布した後、80℃で15分間乾燥し、曲率半径30cmのロールプレスで連続プレスし、電極厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ の3種の負極1～3を作製した。

【0055】

これらの負極を用いて、上述の方法で容量テストを行った。電解液としては、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：メチルエチルカーボネート＝7：6：6（重量比）からなる混合溶媒に 1 mol/kg の濃度で LiPF_6 を溶解した溶液を用いた。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表1に示す。

【0056】

また、黒鉛化MCMB（大阪ガスケミカル製、品番6-28）を用いる以外は、負極1と同様にして負極4を作成した。得られた電極密度、初期容量および初期効率を表1に示す。

【0057】

【表 1】

負極:No.	電極密度 (g/cm ³)	初期容量 (mAh/cm ³)	初期効率 (%)
負極 1	1.35	411	91
負極 2	1.46	441	91
負極 3	1.54	471	90
負極 4	1.44	365	89

【0058】

表 1 から明らかな様に、負極 1～3 は、電極密度が 1.35～1.60 g/cm³ で、いずれも、容量が 400 mAh/cm³ 以上であり、黒鉛化 MCMB を用いた負極 4 に比べ、大きな電極容量を有する。

【0059】

(実施例 1)

(1) スピネル型 LiMn_2O_4 (セイミケミカル製、品番 M063) 100 重量部、アセチレンブラック 10 重量部、ポリビニリデンフルオライド (PVDF) 5 重量部を N-メチルピロリドン (NMP) 100 重量部と混合し正極合材スラリーを得た。該スラリーを集電体となる厚さ 20 μm のアルミ箔の両面に塗布、乾燥した後、プレスを行い、正極を得た。図 6 は電極の説明図である。本実施例において電極 101 の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $268 \times 178 \text{ mm}^2$ であり、20 μm の集電体 102 の両面に 128 μm の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は 276 μm となっている。また、集電体 102 の一方の短辺の端部部分 1 cm は、電極が塗布されておらず、タブ 103 (厚さ 0.1 mm、幅 6 mm のアルミ) が溶接されている。

【0060】

(2) 負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極 2 と同様なものを用いた。形状は前述の正極と同様であるので、図 6 を用いて説明する。本実施例において電極 101 の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、14 μm の集電体 102 の両面に 72 μm の厚さで塗布されている。その結果、電極

厚さ t は $158\mu\text{m}$ となっている。また、集電体102の一方の短辺の端部部分 1cm は、電極が塗布されておらず、タブ103（厚さ 0.1mm 、巾 6mm のニッケル）が溶接されている。

【0061】

更に、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ $86\mu\text{m}$ の片面電極を作成した。片面電極は（3）項の電極積層体において外側に配置される（図2中101c）。

【0062】

（3）上記（1）項で得られた正極10枚、負極11枚（内片面2枚）を図2に示すようにセパレータ104（東燃タピルス製、多孔性ポリエチレン）を介して、交互に積層し電極積層体を作成した。

【0063】

（4）電池の底容器2（図1参照）は、図4に示すような形状の 0.5mm のSUS304製薄板を破線L1に沿って内側に曲げ、さらに一点鎖線L2に沿って外側に曲げ、その後角部Aをアーク溶接して作成した。また、電池の上蓋1も厚さ 0.5mm のSUS304製薄板で作成した。該上蓋には、SUS304製の正極及び負極端子3、4（ $6\text{mm}\phi$ ）を取り付けると共に安全弁用穴（ $8\text{mm}\phi$ ）を設け、正極及び負極端子3、4は、ポリプロピレン製パッキンで上蓋1と絶縁されている。

【0064】

（5）上記（3）項で作成した電極積層体の各正極タブ103aを正極端子3に、各負極タブ103bを負極端子4に接続線を介して溶接したのち、電極積層体を底容器2に配置し、絶縁テープで固定し、図1の角部Aを全周に亘りレーザー溶接した。その後、安全弁用穴から電解液としてエチレンカーボネートとジエチルカーボネートを1：1重量比で混合した溶媒に 1mol/l の濃度にLiPF₆を溶解した溶液を注液し、厚さ 0.1mm のアルミ箔を用いて蓋を閉めた。

【0065】

（6）作成した電池のサイズは $300\text{mm}\times 210\text{mm}\times 6\text{mm}$ である。該電池を3Aの電流で4.3Vまで充電し、その後4.3Vの定電圧を印加する定電

流定電圧充電を 18 時間行った。続いて、3 A の定電流で 2.0 V まで放電した。放電容量は 27.6 A h であり、エネルギー容量は 99 Wh であり、体積エネルギー密度は 263 Wh/l であった。

【0066】

(7) 該電池を 20℃ の恒温室中、上記 (6) 項に記載の方法で充電し、30 A で放電したところ、放電終了時の電池温度の上昇は、同容量の箱形 (厚み 12 mm 以上) 電池を組み立てた場合に比べ少なかった。

【0067】

また、負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極 1、3 と同様なものを用いて、上記の実施例 1 と同様の条件で電池を作成し、上記と同様の結果を得た。

【0068】

(比較例 1)

集電体 102 の両面に 120 μ m の厚さで塗布し、電極厚さ t が 260 μ m となっている以外は実施例 1 と同様の正極を作成した。

【0069】

次に、負極として、電極の塗布厚さを除き上記の負極 4 と同様なものを用いた。本比較例において電極 101 の塗布面積 ($W1 \times W2$) は、 $270 \times 180 \text{ mm}^2$ であり、14 μ m の集電体 102 の両面に 80 μ m の厚さで塗布されている。その結果、電極厚さ t は 174 μ m となっている。また、同様の手法で片面だけに塗布し、それ以外は同様の方法で厚さ 94 μ m の片面電極を作成した。その他の点は実施例 1 と同様である。

【0070】

以下、実施例 1 と同様の方法で電池を作成し、容量を測定したところ 25.6 A h であった。また、エネルギー容量は 91 Wh であり、体積エネルギー密度は 240 Wh/l であり、上記実施例 1 より劣っていた。

【0071】

【発明の効果】

以上から明らかな通り、本発明によれば、30 Wh 以上の大容量且つ 180 Wh/l 以上の体積エネルギー密度を有し、放熱特性に優れ、安全性が高く、かつ

、特定の負極を用いることにより高容量な蓄電システム用非水系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施の形態の蓄電システム用非水系二次電池の平面図及び側面図を示す図である。

【図 2】

図 1 に示す電池の内部に収納される電極積層体の構成を示す側面図である。

【図 3】

従来の小型角型電池の製造方法の説明図である。

【図 4】

図 1 に示す底容器の製造方法の一例の説明図である。

【図 5】

本発明の非水系二次電池の電池ケースの製造方法の他の一例の説明図である。

【図 6】

本発明の非水系二次電池の実施例に用いた電極の説明図である。

【符号の説明】

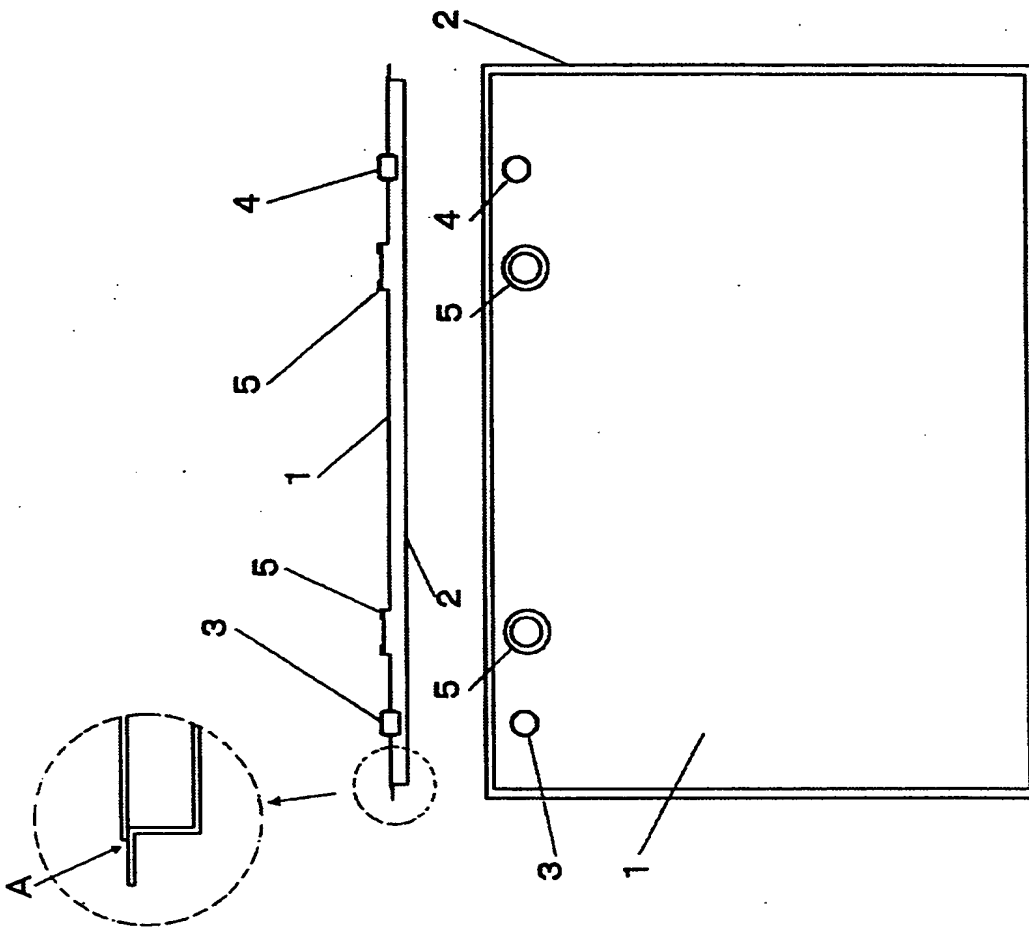
1	上蓋
2	底容器
3	正極端子
4	負極端子
5	安全弁
1 1、1 2	横蓋
1 3	構造体
1 0 1	電極
1 0 1 a	正極（両面）
1 0 1 b	負極（両面）
1 0 1 c	負極（片面）
1 0 2	集電体

特平 11-065072

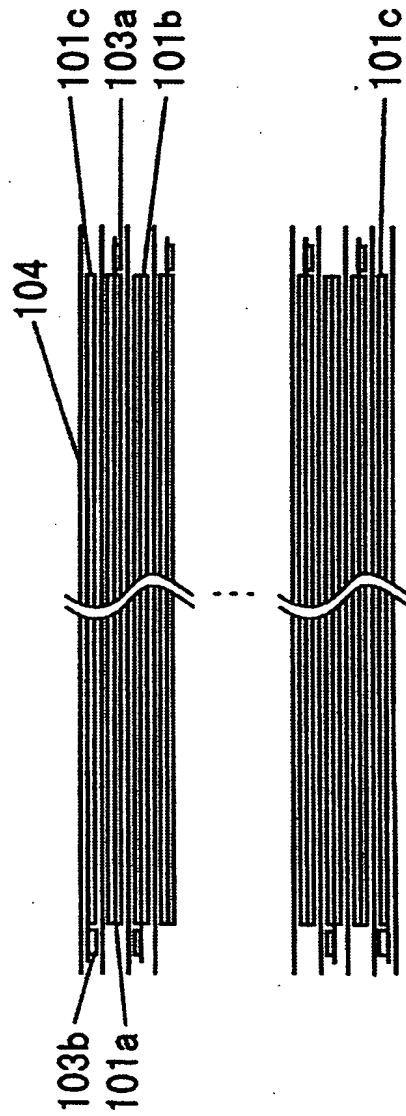
103 タブ
103 a 正極タブ
103 b 負極タブ
104 セパレータ

【書類名】 図面

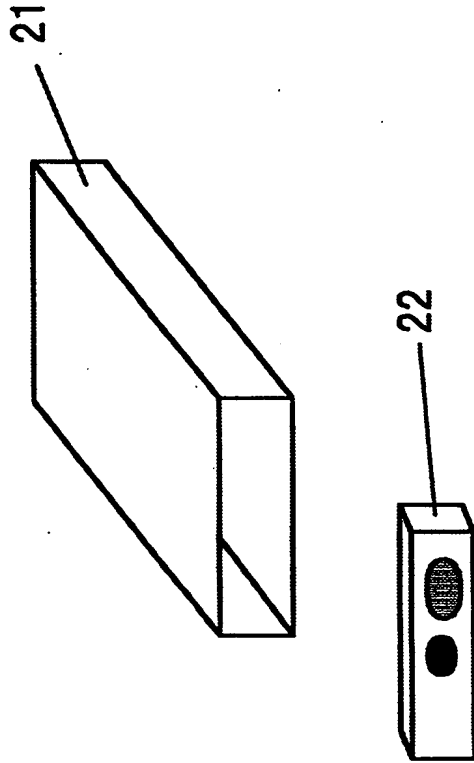
【図 1】



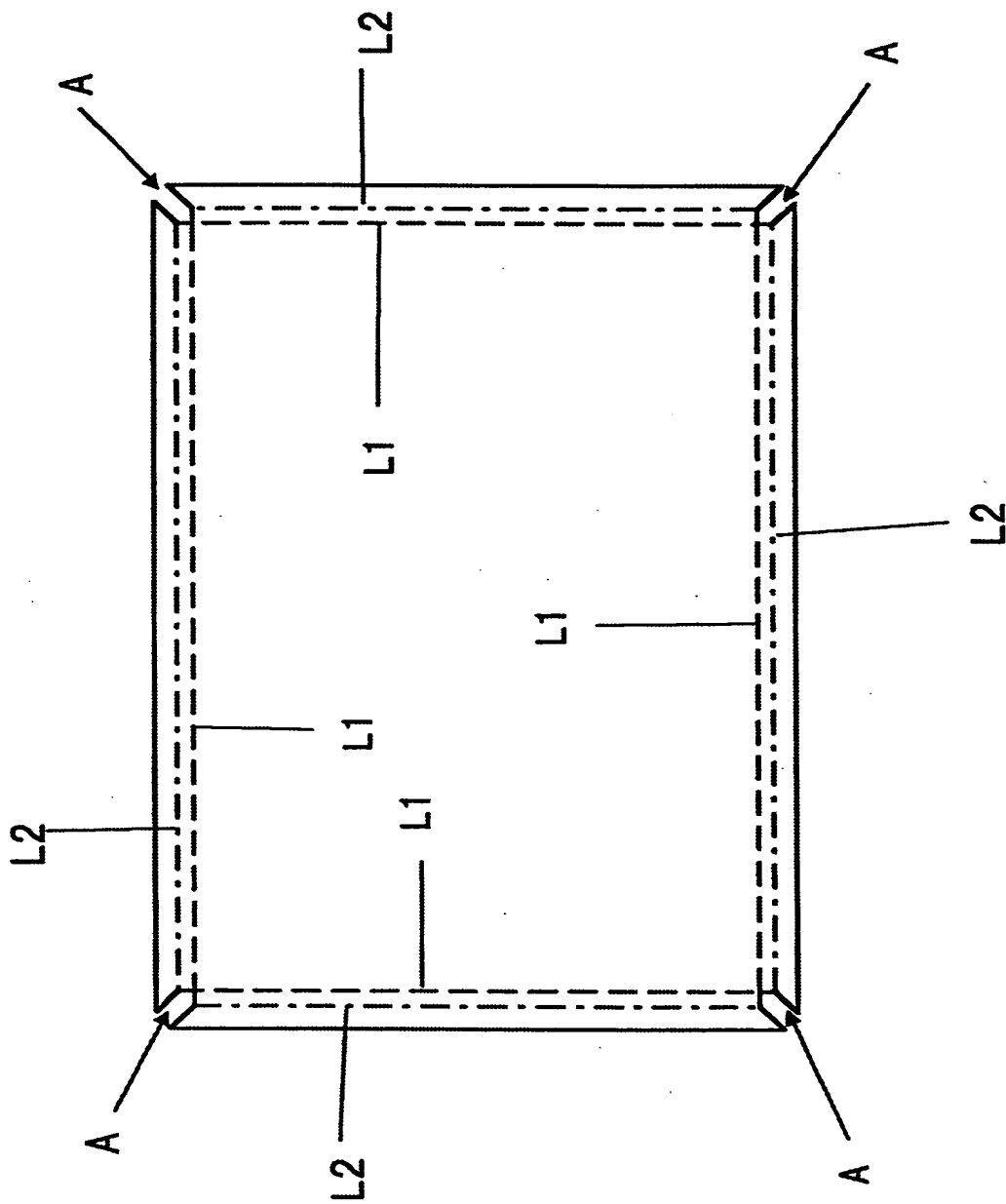
【図 2】



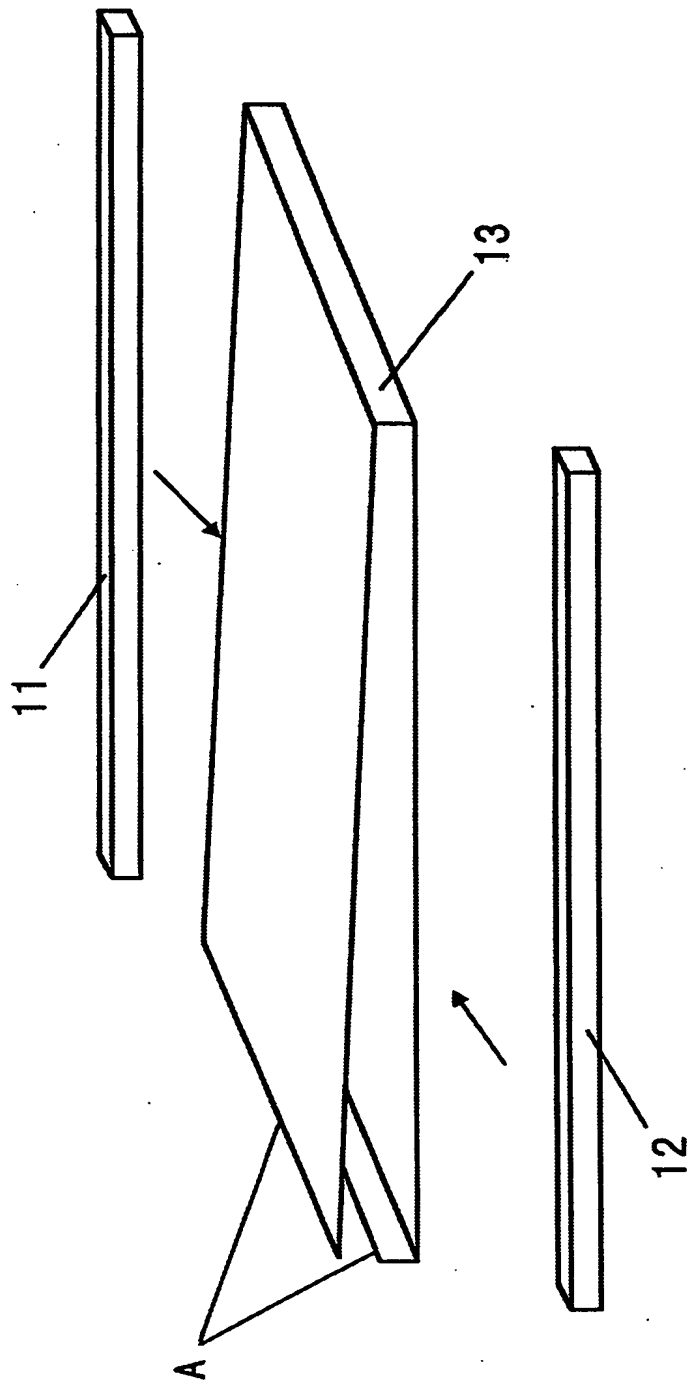
【图 3】



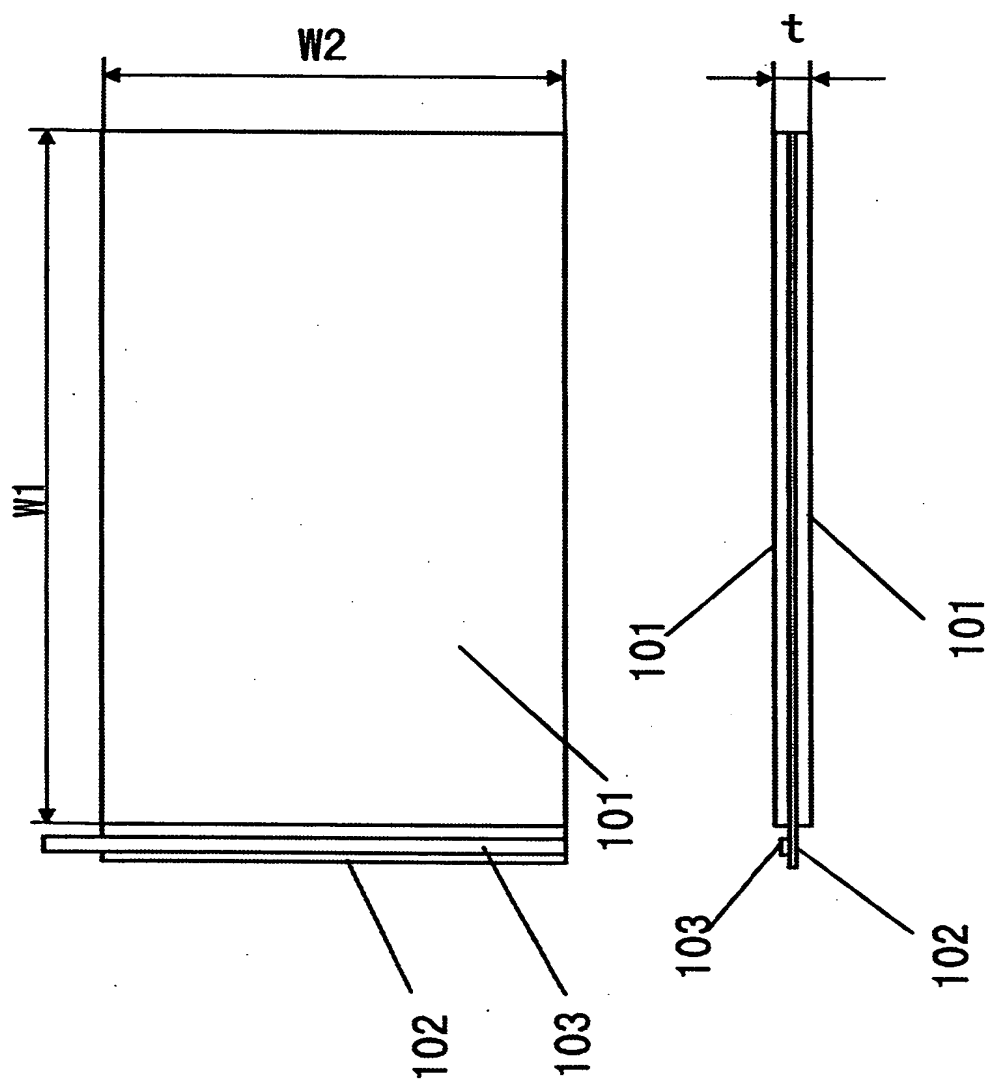
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 30Wh以上の大容量且つ180Wh/l以上の体積エネルギー密度を有し、高容量かつ放熱特性の優れた安全性の高い蓄電システム用非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム塩を含む非水系電解質を備え、厚さ12mm未満の扁平形状で、エネルギー容量が30Wh以上且つ体積エネルギー密度が180Wh/l以上である非水系二次電池の負極101b、101cの活物質粒子として、人造黒鉛および天然黒鉛の少なくとも1種と表面および／または内部に揮発成分を有する炭素材料とを混合し、焼成することにより製造される炭素材料を使用する。

【選択図】 図2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000284]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
氏 名 大阪瓦斯株式会社